



21

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

REC'D 15 SEP 2004

WIPO PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 JUL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INPIINSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Sa
75800 Paris Cedex
Téléphone : 33 (1)ACCUSE DE RECEPTION
MERCI DE TAMPONNER ET NOUS
RETOURNER IMMEDIATEMENTACKNOWLEDGEMENT OF RECEIPT
PLEASE STAMP AND RETURN
IMMEDIATELY**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa
N° 11354*03**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

page 1/2

BR1

Réservé à l'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • M / 210502

REMISE DES PIÈCES
DATE

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI

01 AOUT 2003

INPI PARIS F

03 09575

01 AOUT 2003

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

EC7 2003062 FR

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

CARDIN Elise et/ou MULLER René

SAINT-GOBAIN RECHERCHE

39, quai Lucien Lefranc

F-93300 AUBERVILLIERS

FRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie☒ N° attribué par l'INPI à la télécopie

03 09 57 5

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

MOUSSE DE POLYURETHANNE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»**5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)**☒ Personne morale☐ Personne physiqueNom
ou dénomination sociale

SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS CHAINEUX

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

Avenue du Parc, 18

Code postal et ville

14 650 CHAINEUX

Pays

BELGIQUE

Nationalité

Belge

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2


BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE
LIEU
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

01 AOUT 2003
INPI PARIS F

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) 02 895 75		
Nom	CARDIN	
Prénom	Elise	
Cabinet ou Société	SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	422-5/S.006	
Adresse	Rue	39, quai Lucien Lefranc
	Code postal et ville	19 3 13 10 10 AUBERVILLIERS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	33 1 48 39 59 61	
N° de télécopie (facultatif)	33 1 48 34 66 96	
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR(S)		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Etablissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
Elise CARDIN Pouvoir N°422-5/S.006 		

MOUSSE DE POLYURETHANNE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux cellulaires utilisables comme joint d'étanchéité, et concerne plus particulièrement une mousse de polyuréthane, sa fabrication et son utilisation.

Dans le domaine de la construction automobile par exemple, il n'est pas aisé de fournir des solutions pour réaliser l'étanchéité entre des pièces fabriquées en série pour lesquelles les variations dimensionnelles sont acceptées avec de grandes tolérances.

Ce problème est d'autant plus critique pour des pièces qui sont rapportées sur des éléments de carrosserie extérieurs ou qui relient le compartiment moteur à l'habitacle, où le matériau d'étanchéité a une fonction multiple : réduction des vibrations, étanchéité à l'air, étanchéité à l'eau (circulation par temps de pluie, nettoyage à haute pression d'eau). On recherche donc des matériaux d'étanchéité qui soient assez souples pour accommoder les tolérances dimensionnelles sans engendrer des déformations des pièces à étanchéifier. De façon générale toutefois, la souplesse du matériau a tendance à pénaliser les performances d'étanchéité, en particulier à l'eau et les risques de fuite sont d'autant plus élevés que le joint est souple.

Dans l'industrie automobile, le matériau de prédilection est le polyuréthane qui permet d'atteindre les niveaux de densité et de souplesse requis. Mais ce produit ne procure généralement pas l'étanchéité à l'eau souhaitée.

Une technique développée par la demanderesse consiste à réaliser un joint cellulaire sur chaque pièce, par dépose *in situ* d'une composition de joint par l'intermédiaire d'une tête d'extrusion guidée à la surface de la pièce. Cette technique, décrite notamment dans le document EP 930 323, permet de former une peau étanche sur toute la surface du joint garantissant notamment l'étanchéité à l'eau du matériau.

Cependant, cette technique suppose l'utilisation d'un équipement approprié dans chaque atelier, et n'est pas toujours adaptée en terme de coût.

C'est pourquoi, il serait souhaitable de disposer d'un matériau cellulaire prêt à l'emploi, sous forme notamment de ruban éventuellement auto-adhésif.

Ces matériaux peuvent être couramment fabriqués par la technique dite de mousse couchée dans laquelle une composition de matière moussable est coulée en une couche plus ou moins épaisse sur une bande convoyeuse, la bande convoyeuse circule dans des postes de traitement (généralement thermique) de façon à produire une feuille de mousse réticulée d'une épaisseur maximum de 200 mm. La feuille est ensuite enroulée pour former un rouleau, dont sont tronçonnées des tranches fournissant un ruban enroulé sur lui-même. En raison du découpage en tranches, le ruban ne possède pas de peau sur ses surfaces latérales et les cellules de la mousse sont en contact direct avec l'atmosphère.

Dans une variante du procédé, dite « slabstock », la quantité de matière moussable est plus importante de façon à obtenir un rapport hauteur/largeur proche de l'unité. Une quantité importante de mélange moussant est déversée sur une bande réceptrice typiquement pour produire une épaisseur de matériau moussé de l'ordre de 1 à 2 mètres. La masse est stockée pendant le temps nécessaire pour assurer une réticulation à cœur, puis est découpée en tranches horizontales, qui peuvent elles-mêmes être découpées en ruban comme décrit plus haut. Par suite de ces découpes, le matériau ne comporte aucune peau et les cellules de mousse sont en contact direct avec l'atmosphère de tous côtés.

Ces procédés produisent généralement des mousses avec des cellules ouvertes, afin d'éviter le phénomène de retrait qui se produit lorsque les cellules sont fermées. Or, l'exposition des cellules à l'environnement est pénalisante en terme d'étanchéité.

Ces techniques permettent néanmoins de fabriquer des mousses de polyuréthane souples susceptibles d'accommoder les tolérances de l'industrie automobile.

Il a ainsi été proposé divers moyens de rendre hydrophobes les matériaux constituant des mousses souples susceptibles d'être fabriqués par ces procédés en vue d'une meilleure étanchéité à l'eau.

Une première repose sur l'imprégnation des mousses avec des produits hydrophobes, par incorporation de paraffines, goudrons, bitume, polybutadiène, dialkyl phtalate, résine de pétrole obtenu par polymérisation de coupes de craquage en C₄₋₉ (voir JP-A-55-71777).

Une autre voie consiste à utiliser comme constituant du mélange de polymérisation un polyol hydrophobe. Ainsi, le document US-4 264 743 décrit

l'obtention d'une mousse de polyuréthane flexible ou semi-rigide, à partir d'un composant polyisocyanate et d'un composant polyol dont une majeure partie consiste en un polyol dérivé de dimère d'acide gras ou d'huile de ricin.

La présence des chaînes lipophiles du dimère d'acide gras ou de l'huile de ricin augmente l'angle de contact de la matière constitutive de la mousse avec l'eau à 90° ou plus, ce qui améliore les propriétés d'étanchéité. La réaction entre le polyol et le polyisocyanate est effectuée en présence d'agent de moussage (eau ou autre), d'un tensioactif silicone en tant que stabilisateur de mousse et d'un catalyseur avec un rapport du polyisocyanate aux atomes d'hydrogène actifs dans le mélange (index généralement exprimé par le rapport molaire NCO/OH) d'au moins 0,9.

L'étanchéité à l'eau est mesurée en découpant un trou rond au centre d'un carré de mousse, en plaçant ce morceau de mousse en contact étroit entre deux plaques de plexiglas maintenues horizontales, la mousse étant comprimée de 75%, en introduisant de l'eau dans la cavité via un orifice pratiqué dans la plaque de plexiglas supérieure, et en mesurant pour des pressions d'eau données les fuites tout autour du carré de mousse.

Des exemples de produits de cette composition sont les produits de marque SUPERSEAL et SUPERSHEET commercialisés par NHK et RECTICEL. Il apparaît cependant que ces produits ne sont pas aussi souples ou étanches que certaines applications peuvent l'exiger, et pourraient donc être améliorés du point de vue de la souplesse en conservant une étanchéité à l'eau satisfaisante ou du point de vue de l'étanchéité à l'eau en conservant une souplesse similaire.

Ce but, ainsi que d'autres qui apparaissent par la suite, est résolu par la présente invention.

L'invention a ainsi pour objet une mousse souple de polyuréthane étanche à l'eau obtenue par réaction d'un composant polyol qui comprend au moins un polyol hydrophobe et d'au moins un composant polyisocyanate en présence d'un agent de moussage caractérisé en ce qu'il a une force à la compression inférieure ou égale à 12 kPa pour 50 % de compression suivant la norme ASTM D3574E.

Dans la présente demande, « composant polyol » désigne un composé polyol unique ou un mélange de plusieurs composés polyols. De même, « composant polyisocyanate » désigne un polyisocyanate unique ou un mélange de polyisocyanates.

Selon l'invention, l'étanchéité à l'eau est qualifiée par un test dit « test du U » : on découpe dans une plaque de mousse un ruban de section carrée ou rectangulaire, on dispose ce ruban mis en forme de U entre deux plaques de verre transparentes serrées l'une contre l'autre, on verse de l'eau dans la concavité du U sur une hauteur suffisante pour créer la pression d'eau souhaitée, et on observe l'apparition de fuites sur le contour extérieur du U aussi bien aux interfaces avec les plaques, que dans l'épaisseur de la mousse. Selon ce test, les mousses de l'invention confèrent un joint étanche pendant au moins une heure pour une hauteur d'eau de 10 cm, pour une compression de la mousse de seulement 30%.

L'invention réalise un compromis souplesse/étanchéité inconnu à ce jour, la souplesse de la mousse pouvant être telle que sa force de compression soit aussi faible qu'environ 8 kPa (pour 50 % de compression) sans mettre en danger l'étanchéité.

La mousse selon l'invention peut avoir une densité de 150 kg/m^3 ou moins, notamment de 100 kg/m^3 ou moins. Dans une réalisation préférée, la mousse a une densité faible, par exemple d'une densité inférieure ou égale à 60 kg/m^3 , notamment de l'ordre de 45 à 60 kg/m^3 .

La souplesse de la mousse selon l'invention peut être obtenue en limitant la tridimensionnalité du réseau de polyuréthane de différentes façons, qui peuvent éventuellement se combiner.

Suivant un mode de réalisation, on choisit des matières premières dans lesquelles au moins un composant parmi le composant polyol, notamment au moins un polyol hydrophobe, et le composant polyisocyanate a une fonctionnalité strictement supérieure à 2, notamment d'au moins 2,1, et on joue sur la stoechiométrie du mélange, en choisissant un index inférieur à 0,90.

Selon la présente invention, l'index est défini comme le rapport molaire des fonctions isocyanate aux fonctions réactives vis-à-vis de l'isocyanate typiquement des groupes hydroxyle portés par un composé de type alcool ou par de l'eau.

En particulier chacun des composants polyol et polyisocyanate peut avoir une fonctionnalité supérieure à 2, notamment comprise entre 2 et 2,5.

La fonctionnalité supérieure à 2 des composants polyol et/ou polyisocyanate entraîne une augmentation rapide de la masse moléculaire du polyuréthane issu de la réaction de ces composés. L'index relativement faible correspond à un excès de polyol ou d'autres fonctions alcool qui se traduit par la

présence de chaînes macromoléculaires terminées par un groupe OH qui ne trouve pas de groupe isocyanate pour réagir avec lui, entraînant la rupture du réseau tridimensionnel. Il est néanmoins suffisant pour que le système soit bien réticulé, ce qui se vérifie par l'absence de récupération de matière organique par un test d'extraction par solvant.

De préférence, les composants polyol et polyisocyanate ont une fonctionnalité relativement limitée pour limiter la tridimensionnalité du réseau, facteur de rigidité. De manière avantageuse, le composant polyol a une fonctionnalité comprise entre 2,1 et 2,3, et le composant polyisocyanate a une fonctionnalité comprise entre 2,1 et 2,3.

Par ailleurs, un index inférieur à 0,9, de préférence inférieur ou égal à 0,85, notamment de l'ordre de 0,70 à 0,85 s'est révélé particulièrement avantageux du point de vue de la souplesse de la mousse.

Suivant un autre mode de réalisation, on peut conserver la stoechiométrie de la réaction avec un index voisin de 1, notamment inférieur ou égal à 1,1, mais en incorporant dans ce mélange au moins un composé de type alcool ou amine monofonctionnel (dont l'hydrogène actif du groupement OH ou NH_2 entre dans le calcul de l'index) et qui joue le rôle d'agent de terminaison, ce qui limite la tridimensionnalité. On choisit dans ce cas des matières premières polyol et/ou polyisocyanate plus quedifonctionnelles, c'est-à-dire que le composé polyol et/ou le composé polyisocyanate ont une fonctionnalité strictement supérieure à 2. Un tel composé alcool ou amine monofonctionnel peut être notamment choisi parmi un alcool aliphatique linéaire, ramifié, ou cyclique ou hétérocyclique, substitué ou non, par exemple en C_{1-22} , à chaîne aliphatique ou grasse notamment en C_{12-22} , par exemple méthanol, propanol, butanol, 2-éthyl hexyl alcool, isooctanol, dodécanol, un alcool aromatique en C_6 ou plus, voire des polymères terminés par des groupes hydroxyle.

L'utilisation d'un composé polyol hydrophobe contribue en grande partie à l'hydrophobicité de la mousse.

Un composé polyol hydrophobe utile selon l'invention comporte avantageusement une chaîne hydrocarbonée grasse, en particulier à au moins 12 atomes de carbone, de préférence au moins 16 ou 18.

Un polyol particulièrement préféré selon l'invention est dérivé de dimère d'acide gras. Il comporte avantageusement une chaîne grasse en C_{20-44} , de

préférence en C₃₂₋₃₆. Il résulte de préférence de la double estérification de dimère d'acide gras par un polyol. A titre d'illustration, on peut citer les produits de marque TESLAC distribués par HITACHI.

Suivant une réalisation un peu moins préférée, le composant polyol peut être un mélange de polyol hydrophobe et de polyol non hydrophobe, notamment à chaîne polyéther ou polyester, où la quantité de polyol hydrophobe est majoritaire. Un composé polyol non hydrophobe est en effet utilisé en quantité limitée pour ne pas affecter négativement l'étanchéité à l'eau.

D'autre part, le composant polyisocyanate peut comprendre au moins un composant de fonctionnalité au moins égale à 2 de faible poids moléculaire choisi parmi le para-phénylène diisocyanate, le trans-1,4-cyclohexane diisocyanate, le 3-isocyanate-méthyl-3,3,5-triméthylcyclohexyl isocyanate, le naphtalène-1,5-diisocyanate, le méthylène-bisphénylisocyanate (MDI) et ses isomères méthylène-4,4'-bisphénylisocyanate (4,4'-MDI), méthylène-2,4'-bisphénylisocyanate (2,4'-MDI), méthylène-2,2'-bisphénylisocyanate (2,2'-MDI), le MDI brut ou polymérique, le 2,4-toluène diisocyanate (TDI) le 2,6-toluène diisocyanate (2,6-TDI). Il comprend de préférence majoritairement du méthylène-bis 4,4' phénylisocyanate (MDI), éventuellement en mélange avec d'autres polyisocyanates tels que ceux cités précédemment. Il s'est révélé tout particulièrement avantageux que ce composé comprenne une proportion significative, par exemple au moins 30 % en mole d'isomère 2,4' qui rompt la cristallinité des segments durs du polyuréthane.

Suivant une réalisation un peu moins préférée, le composant polyisocyanate peut éventuellement comprendre un oligomère ou un polymère à terminaisons isocyanate, notamment un oligomère ou polymère de polyéther, polyester, polyoléfine, polybutadiène, polyisoprène, polydiméthylsiloxane, polycaprolactone, où l'oligomère ou le polymère a une masse moléculaire inférieure ou égale à 10000, de préférence de l'ordre de 250 à 4000 g/mol, en particulier de 300 à 1000 g/mol. De préférence, le squelette oligomère est de type polyester aliphatique et/ou aromatique, de préférence essentiellement aromatique, notamment dérivé de glycols aliphatiques, éventuellement le diéthylène glycol, et d'acides aliphatiques et /ou aromatiques ; ou polyéther, notamment polyoxyde d'éthylène et/ou de propylène ou polytétrahydrofuranne. Des exemples de composés polyisocyanates sont les produits de marque LUPRANAT de BASF , SUPRASEC de Huntsman ou MONDUR de Bayer . Un tel composé

polyisocyanate oligomère est de préférence utilisé en quantité limitée pour ne pas affecter négativement l'étanchéité à l'eau.

L'agent de moussage utilisé pour la fabrication de la mousse est de préférence un agent de moussage chimique, c'est-à-dire qui réagit avec les
5 constituants du mélange réactionnel pour libérer un gaz formateur de cellules. Un tel agent réactif entrant dans la composition du mélange moussable est avantageusement de l'eau. Elle réagit avec l'isocyanate pour dégager du dioxyde de carbone responsable du moussage. Il peut être combiné ou remplacé par un autre type d'agent de moussage physique (gaz pressurisé ou gaz volatil dissous).

10 Le mélange comprend en outre avantageusement un tensioactif stabilisateur de mousse, qui comporte de préférence au moins une fonction réactive vis-à-vis du composé polyisocyanate ou du composé polyol. Ces fonctions réactives permettent de créer un lien chimique entre le tensioactif et le polymère de polyuréthane lui-même, ce qui limite les phénomènes de relargage
15 de composés organiques, connu sous le nom d'embuage ou « fogging », et qui tend à créer des dépôts visibles sur les surfaces froides mêmes non voisines de la mousse, comme par exemple dans les véhicules où la ventilation peut entraîner les particules sur des distances importantes.

Un exemple de tensioactif de ce type est dérivé de polydiméthyl siloxane
20 greffé avec des groupes hydroxyles, par exemple greffé avec un polymère possédant des groupes hydroxyles pendants, notamment greffés par une chaîne polyéther terminée par un groupement hydroxyle.

La mousse de polyuréthane selon l'invention peut aussi renfermer un ou
25 plusieurs autres additifs usuels tels que colorants, charges, agents thixotropes, retardateurs de flamme, anti-oxydants, fongicides, biocides. Comme le tensioactif, un tel autre additif peut être doté de fonctions réactives vis-à-vis du composé polyisocyanate ou polyol, de sorte qu'il est incorporé et lié au réseau polymère, limitant ainsi le phénomène d'embuage.

La mousse selon l'invention peut être obtenue par divers procédés,
30 notamment un procédé de mousse couchée formant une plaque de mousse, ou un procédé de moulage, notamment par injection ou en moule ouvert pouvant former une pièce de mousse tridimensionnelle.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une telle mousse de polyuréthane. Il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange réactionnel comprenant le composant polyol, le composant polyisocyanate et l'agent de moussage,
 - on coule le mélange réactionnel sur une bande convoyeuse,
 - on fait circuler la bande convoyeuse et le mélange coulé à travers une
- 5 étuve de réticulation.

Avantageusement, on dépose sur le mélange coulé une pellicule de protection supérieure, et on fait circuler la bande convoyeuse et le mélange coulé revêtu de la pellicule de protection supérieure à travers une étuve de réticulation. L'emploi d'une pellicule de protection supérieure permet la formation d'une peau

10 superficielle étanche, et empêche le gaz formant la mousse de s'échapper par la surface du mélange coulé, contribuant ainsi à l'obtention d'une mousse de faible densité.

On peut aussi disposer préalablement sur la bande convoyeuse une pellicule de protection inférieure afin de contrôler la formation d'une peau étanche

15 sur cette autre face.

De façon avantageuse, la pellicule de protection inférieure ou la pellicule de protection supérieure peut être munie d'un adhésif sur sa face en contact avec le mélange réactionnel, afin de constituer une mousse auto-adhésive.

On peut aussi séparer la pellicule de protection inférieure et/ou la pellicule de protection supérieure et l'on rapporte sur une face libre de la bande de mousse une autre pellicule munie d'un adhésif.

20

L'invention a également pour objet un autre procédé dans lequel on injecte ou on coule le mélange réactionnel dans un moule fermé ou ouvert, et on fait réticuler le mélange dans le moule.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une mousse telle que définie précédemment en tant que joint étanche à l'eau.

25

L'invention va maintenant être décrite plus en détail dans les exemples suivants non limitatifs.

Préparation et mise en œuvre du mélange réactionnel

Elle se fait dans un dispositif de fabrication de mousse couchée tel que celui représenté à la figure 1.

30

On prépare en 1 une phase polyol en mélangeant à la température ambiante le ou les composés polyol 2 avec un tensioactif 3 et d'autres additifs tels que colorants ou charges 4, de l'eau 5 en tant qu'agent de moussage et un

catalyseur 6. On prépare d'autre part en 7 une phase polyisocyanate, le cas échéant en mélangeant plusieurs composés isocyanate 8 et 9.

Puis on mélange la phase polyol avec la phase polyisocyanate à l'aide d'une tête de mélange 10 connue en soi. Pour obtenir une meilleure reproductibilité de la structure cellulaire, il peut être avantageux de contrôler la quantité de gaz contenue dans les matières selon l'état de l'art.

Le mélange de phase polyol et de phase polyisocyanate est déversé en 11 selon une épaisseur souhaitée sur une pellicule inférieure 12 constituée d'un substrat continu, anti adhérent ou non, non extensible. Des exemples de revêtements anti adhérents sont des matériaux tels que du papier siliconé, un tissu enduit de Téflon®. Immédiatement après l'enduction, une pellicule supérieure 13 identique ou différente de la pellicule 12 est appliquée sur la couche de mélange. L'ensemble pénètre ensuite dans une étuve 14 de réticulation, qui peut être divisée en différentes zones de température contrôlée indépendamment, à une vitesse et pendant un temps suffisant pour achever la réticulation. En sortie d'étuve, il peut y avoir un dispositif 15 pour éliminer par pelage la pellicule supérieure 13, et la récupérer sous forme d'un rouleau qui peut être recyclé dans le procédé de réticulation.

Evaluation de la mousse

Elle se fait sur la mousse obtenue libérée de la ou des pellicules qui la protègent éventuellement, dégageant ainsi les deux peaux formées sur les surfaces principales de la plaque de mousse.

On procède sur la mousse à la détermination de la densité et de la force à compression de 50 % suivant la norme ASTM D3574E.

On réalise un test d'étanchéité évoqué plus haut : on découpe dans la plaque de mousse un ruban de 300 mm de long et d'au moins 12 mm de large et de préférence de section carrée. On dispose ce ruban mis en forme de U entre deux plaques de verre transparentes préalablement nettoyées à l'alcool isopropylique, les surfaces du ruban présentant une peau étant disposées contre le verre, alors que les surfaces latérales issues de la découpe sont exposées à l'espace entre les plaques de verre. Les plaques de verre sont espacées à l'aide d'intercalaire de manière à ce que le ruban soit comprimé de 30% par rapport à son épaisseur originale. On laisse l'assemblage se stabiliser pendant 30 min à $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Ensuite, on verse de l'eau dans la concavité du U de manière à obtenir une

profondeur maximale de 100 mm. On mesure l'apparition de fuites sur le contour extérieur du U aussi bien aux interfaces avec les plaques, que dans l'épaisseur de la mousse. Pour passer ce test, aucune fuite ne doit être détectée après 60 minutes, aussi bien par défaut de résistance à la pression d'eau sur les surfaces de contact que par capillarité dans l'épaisseur de la mousse.

Exemple 1

Dans cet exemple, on utilise une formulation à base d'un composant polyol dérivé de dimère d'acide gras et d'un composant polyisocyanate à base de MDI polymérique. Les composants du mélange sont les suivants :

- Composé polyol A1: il s'agit d'un polyol à base de dimère d'acide gras en C₃₂₋₃₆, qui a une fonctionnalité de 2,2 et un nombre OH de 71.

- Composé polyisocyanate B1 : il s'agit de MDI polymérique ayant une fonctionnalité de 2,1, un pourcentage d'isocyanate libre de 27,8% et un taux d'isomère 2,4' d'environ 70 % en mol ;

- Composé polyisocyanate B2 : il s'agit de MDI polymérique ayant une fonctionnalité de 2,7, un pourcentage d'isocyanate libre de 31,2% et un taux d'isomère 2,4' d'environ 35 % en mol.

- Agent de moussage : eau

- Surfactant silicone greffé hydroxyle NIAX de WITCO ayant un nombre OH de 125.

- Pigment noir : dispersion de noir de carbone à 20% en poids dans du diisodécylphthalate (DIDP)

- Catalyseur de gélification.

Exemples 2 à 5

Ces exemples illustrent des variantes où l'on fait varier le rapport NCO/OH et la nature du composant polyisocyanate.

Exemple 6

Cet exemple illustre la réalisation d'une mousse plus dure par l'emploi d'un isocyanate de fonctionnalité élevée.

Exemple comparatif 1

Dans cet exemple, on évalue une mousse souple commercialisée sous le nom SUPERSHEET H qui est fabriquée à base de polyol dérivé de dimère d'acide gras et de toluène diisocyanate.

Exemple comparatif 2

Dans cet exemple, on évalue une mousse souple également à base de polyol dérivé d'acide dimère commercialisée sous le nom SUPERSEAL qui est une mousse obtenue par le procédé slabstock.

Exemple comparatif 3

5 Dans cet exemple, on évalue une mousse souple obtenue à partir de polyols non hydrophobe de type polyéther polyol des caractéristiques suivantes :

- polyol A 2.1. : fonctionnalité = 3 nombre OH = 42
- polyol A 2.2. : fonctionnalité = 4 nombre OH = 475
- polyol A 2.3. : fonctionnalité = 3 nombre OH = 29

10 Les détails de formulation et les propriétés des produits sont reportés dans le tableau 1 suivant.

Tableau 1

Exemple Formulation. (parts pondérales)	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex. 4	Ex 5	Ex 6	Ex comp 1	Ex comp 2	Ex. comp. 3
A 1	100	100	100	100	100	100	n.d.	n.d.	-
A 2.1.	-	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.	100
A 2.2.	-	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.	12,8
A 2.3.	-	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.	2,1
Eau	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	1,6	n.d.	n.d.	3,7
Catalyseur	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	n.d.	n.d.	0,3
Surfactant	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	n.d.	n.d.	1,5
Pigment noir	4,8	3	4,8	4,8	3	-	n.d.	n.d.	4,78
B1	41,4	44,0	46,4	48,7	51,7	0	n.d.	n.d.	51
B2	7,3	7,8	8,2	0	0	31,8	n.d.	n.d.	17
Index NCO/OH	0,80	0,85	0,90	0,80	0,85	0,80			0,80
Densité (kg/m ³)	52	48	46	52	48	100	55	55	54
Peaux	2	2	2	2	2	2	2	0	2
Force à compression (kPa)	8	10	12	7,1	8,9	20	15,9	12	12
Test d'étanchéité*	S	S	S	S	S	S	S	NS	NS

* S = Satisfaisant – NS = Non satisfaisant

La comparaison des exemples 1 , 2 et 3 montre que le choix d'un index faible améliore de façon très sensible la souplesse sans pénaliser l'étanchéité à l'eau.

Dans les exemples 4 et 5, la souplesse est améliorée par la fonctionnalité plus faible du composant polyisocyanate.

A l'exemple 6, l'emploi d'un isocyanate de haute fonctionnalité donne une mousse plus dense et plus dure.

L'exemple 1 réalise un compromis entre l'étanchéité à l'eau du produit comparatif 1 et la souplesse du produit comparatif 2.

REVENDICATIONS

- 5 1. Mousse souple de polyuréthane étanche à l'eau obtenue par réaction d'un composant polyol qui comprend au moins un polyol hydrophobe et d'un composant polyisocyanate en présence d'un agent de moussage **caractérisée en ce que** elle a une force à la compression inférieure ou égale à 12 kPa pour 50 % de compression.
- 10 2. Mousse de polyuréthane selon la revendication 1, caractérisée par une force à la compression de l'ordre de 8 à 12 kPa pour 50 % de compression.
3. Mousse de polyuréthane selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** a une densité inférieure ou égale à 150 kg/m³, de préférence à 60 kg/m³.
- 15 4. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'au moins un composant parmi le composant polyol et le composant polyisocyanate a une fonctionnalité strictement supérieure à 2, notamment d'au moins 2,1.
5. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport molaire des fonctions isocyanate au total des fonctions alcool et des fonctions réactives (index) est inférieur à 0,90.
- 20 6. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes **caractérisée en ce que** l'index isocyanate est inférieur ou égal à 0,85, notamment de l'ordre de 0,70 à 0,85.
- 25 7. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le composant polyol réagit avec le composant polyisocyanate en présence d'un composant alcool ou amine monofonctionnel.
8. Mousse de polyuréthane selon la revendication 7, caractérisée en ce que
- 30 l'index est inférieur ou égal à 1,1.
9. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polyol hydrophobe comporte une chaîne hydrocarbonée grasse.

10. Mousse de polyuréthane selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** le polyol hydrophobe est dérivé de dimère d'acide gras, notamment résultant de la double estérification de dimère d'acide gras par un polyol.

11. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications
5 précédentes, **caractérisée en ce que** le composant polyisocyanate comprend majoritairement du méthylène-bis 4,4' phénylisocyanate (4,4' MDI).

12. Mousse de polyuréthane selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** le composant polyisocyanate comprend au moins 30 % en mol d'isomère 2,4' MDI.

10 13. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent de moussage comprend de l'eau.

14. Mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue en présence d'au moins un additif, notamment un tensioactif, comportant au moins une fonction réactive vis-à-
15 vis du composé polyisocyanate ou du composé polyol.

15. Procédé de fabrication d'une mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange réactionnel comprenant le composant polyol, le
20 composant polyisocyanate et l'agent de moussage,
- on coule le mélange réactionnel sur une bande convoyeuse,
- on fait circuler la bande convoyeuse et le mélange coulé à travers une étuve de réticulation.

16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'on dépose sur
25 le mélange coulé une pellicule de protection supérieure, et on fait circuler la bande convoyeuse et le mélange coulé revêtu de la pellicule de protection supérieure à travers une étuve de réticulation.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce que** l'on dispose préalablement sur la bande convoyeuse une pellicule de protection
30 inférieure.

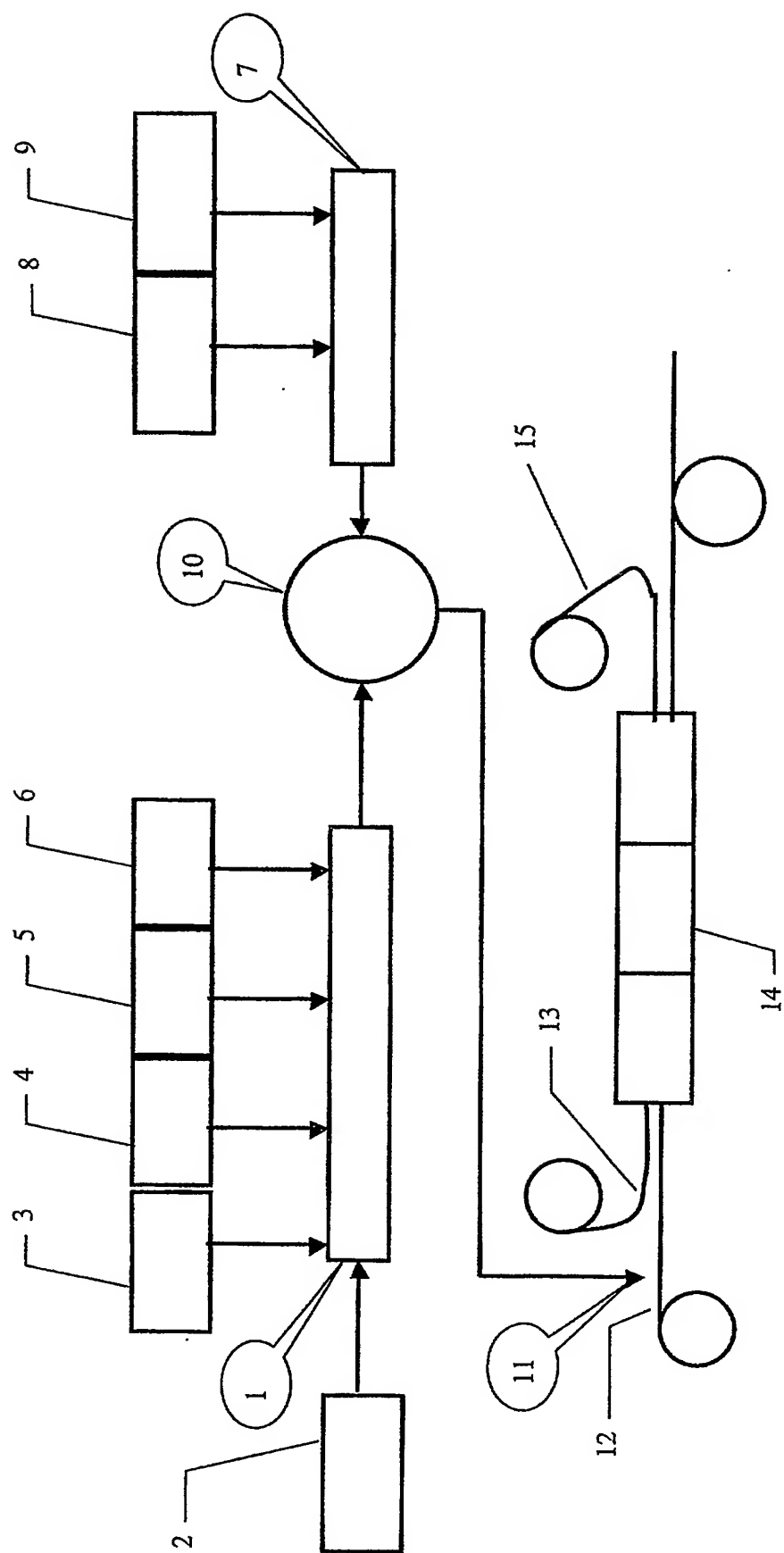
18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, **caractérisé en ce que** la pellicule de protection inférieure ou la pellicule de protection supérieure est munie d'un adhésif sur sa face en contact avec le mélange réactionnel.

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce que** l'on sépare la pellicule de protection inférieure et/ou la pellicule de protection supérieure et l'on rapporte sur une face libre de la bande de mousse une autre pellicule munie d'un adhésif.

5 20. Procédé de fabrication d'une mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'il comprend les** étapes suivantes :

- on prépare un mélange réactionnel comprenant le composant polyol, le composant polyisocyanate et l'agent de moussage,
- 10 - on injecte ou on coule le mélange réactionnel dans un moule fermé ou ouvert et
- on fait réticuler le mélange dans le moule.

21. Utilisation de la mousse de polyuréthane selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 en tant que joint étanche à l'eau.





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		GB7 2003062 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03/09575	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
MOUSSE DE POLYURETHANNE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION			
LE(S) DEMANDEUR(S) : SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS CHAINEUX AVENUE DU PARC, 18 4650 CHAINEUX BELGIQUE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MOINEAU	
Prénoms		GEORGES	
Adresse	Rue	43 ROUTE D'AUBEL	
	Code postal et ville	4890	THIMISTER - BELGIQUE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MERTENS	
Prénoms		MARC	
Adresse	Rue	FOND GONET N°12	
	Code postal et ville	4900	SPA - BELGIQUE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PETIT	
Prénoms		DOMINIQUE	
Adresse	Rue	60 RUE DE HOUSSE	
	Code postal et ville	4671	BLEGNY - BELGIQUE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 30 septembre 2003 BOURGEOIS Georges Pouvoir 422.5/S.006			